

Verfahren zur Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen

Gebiet der Erfindung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die mit Hilfe des neuen Verfahrens hergestellten farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen und ihre
10 Verwendung.

Stand der Technik

Moderne Personenkraftwagen, insbesondere Personenkraftwagen der
15 Oberklasse, weisen farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierungen auf. Bekanntermaßen umfassen diese eine Elektrotauchlackierung, eine Füllerlackierung, Steinschlagschutzgrundierung oder Funktionsschicht, eine farb- und/oder effektgebende Basislackierung und eine Klarlackierung. Die
20 Mehrschichtlackierungen werden mit Hilfe so genannter Nass-in-nass-Verfahren hergestellt, bei denen man auf eine getrocknete, indes nicht gehärtete Basislackschicht eine Klarlackschicht appliziert, wonach man zumindest Basislackschicht und Klarlackschicht gemeinsam thermisch härtet. In dieses Verfahren kann auch die Herstellung der
25 Elektrotauchlackierung und der Füllerlackierung, Steinschlagschutzgrundierung oder Funktionsschicht einbezogen werden.

Die farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen weisen bekanntermaßen die so genannte Automobilqualität auf. Gemäß dem
30 europäischen Patent EP 0 352 298 B 1, Seite 15, Zeile 42, bis Seite 17, Zeile 14, bedeutet dies, dass die betreffenden Mehrschichtlackierungen

- (1) einen hohen Glanz,
- (2) eine hohe Abbildungsunterscheidbarkeit (DOI, distinctiveness of the reflected image),
- 5 (3) ein hohes und gleichmäßiges Deckvermögen,
- (4) eine einheitliche Trockenschichtdicke,
- (5) eine hohe Benzinbeständigkeit,
- (6) eine hohe Lösemittelbeständigkeit,
- (7) eine hohe Säurebeständigkeit,
- 10 (8) eine hohe Härte,
- (9) eine hohe Abriebfestigkeit,
- (10) eine hohe Kratzfestigkeit,
- (11) eine hohe Schlagfestigkeit,
- (12) eine hohe Zwischenschichthaftung und Haftung auf dem Substrat
- 15 und
- (13) eine hohe Witterungsstabilität und UV-Beständigkeit

aufweisen. Dabei sind die Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen oder Funktionsschichten entscheidend für so wesentliche technologische Eigenschaften wie Schlagfestigkeit und Glätte und Verlauf der Gesamtlackierung. An die Qualität der Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen oder Funktionsschichten werden deshalb besonders hohe Anforderungen gestellt.

25

Aber auch an die technologischen Eigenschaften der Beschichtungsstoffe, aus denen diese Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen oder Funktionsschichten hergestellt werden, werden besondere Anforderungen gestellt. Zunächst einmal müssen sie die

30 Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen oder Funktionsschichten in der erforderlichen Qualität problemlos und

hervorragend reproduzierbar liefern. Sie müssen aber auch in einfacher und hervorragend reproduzierbarer Weise herstellbar sein.

Nicht zuletzt müssen sie auch noch in der Linie beim Automobilhersteller
5 mit Hilfe moderner Applikationsmethoden in vergleichsweise hohen Nassschichtdicken ohne Lackstörungen applizierbar sein, um Trockenschichtdicken von 35 μm und mehr zu erzielen. Diese hohen Trockenschichtdicken, die für die einwandfreie technologische Funktion der Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen oder
10 Funktionsschichten notwendig sind, sind aber ein schwerwiegender Nachteil, denn sie bringen vergleichsweise hohe Rohstoff- und Energiekosten mit sich.

Die Automobilindustrie ist daher bestrebt, die Trockenschichtdicken der
15 Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen oder Funktionsschichten zu verringern, um die Rohstoff- und Energiekosten zu senken, ohne dass es hierbei zu einer Verschlechterung des anwendungstechnischen Eigenschaftsprofils der Mehrschichtlackierungen, insbesondere zu einer Verschlechterung der UV-Stabilität, kommt.

20

Zur Lösung dieser Probleme hat das aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 38 504 A 1 bekannte Verfahren einen wichtigen Beitrag geleistet. Bei dem Verfahren wird ein Substrat mit einem Elektrotauchlack beschichtet. Die resultierende Elektrotauchlackschicht wird eingebrannt.
25 Die resultierende Elektrotauchlackierung wird mit einem ersten, physikalisch oder thermisch härtbaren, wässrigen Basislack beschichtet. Die resultierende erste Basislackschicht wird, ohne sie zuvor vollständig zu härten, mit einem zweiten, thermisch härtbaren, wässrigen Basislack beschichtet. Die resultierende zweite Basislackschicht wird, ohne sie zuvor
30 vollständig zu härten, mit einem Klarlack beschichtet, wodurch eine

Klarlackschicht resultiert. Anschließend werden die erste und zweite Basislackschicht und die Klarlackschicht gemeinsam eingebrannt.

Der erste, physikalisch oder thermisch härtbare, wässrigen Basislack
5 enthält als Bindemittel mindestens ein wasserverdünnbare Polyurethanharz mit einer Säurezahl von 10 bis 60 mg KOH/g und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 4.000 bis 25.000 Dalton, das durch Umsetzung

- 10 - mindestens eines Polyols, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyester- und Polyetherpolyolen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5.000, und
- mindestens eines Polyisocyanats sowie gegebenenfalls
- 15 - mindestens einer Verbindung, enthaltend mindestens eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe und mindestens eine (potenziell) anionische Gruppe im Molekül,
- 20 - mindestens einer Verbindung, enthaltend mindestens eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe und mindestens eine Poly(oxyalkylen)gruppe im Molekül und
- mindestens einer Verbindung eines zahlenmittleren
25 Molekulargewichts von 60 bis 600 Dalton, enthaltend Hydroxyl- und/oder Aminogruppen im Molekül

und Neutralisation des resultierenden Reaktionsprodukts herstellbar ist. Der erste Basislack kann unter anderem Titandioxid als Pigment und
30 Talkum als Füllstoff enthalten. Der erste Basislack liefert eine erste Basislackierung oder Funktionsschicht, die bei Trockenschichtdicken < 35

µm, vorzugsweise < 15 µm, die herkömmlichen Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen oder Funktionsschichten ohne Verlust von wesentlichen technologischen Eigenschaften der Mehrschichtlackierungen zu ersetzen vermag.

5

Das bekannte Verfahren hat aber der Nachteil, dass der hierbei verwendete erste Basislack noch nicht die Lagerstabilität aufweist, die für die besonders wirtschaftliche Durchführung des Verfahrens wünschenswert wäre. Es ist daher notwendig, den ersten Basislack erst
10 kurz vor seiner Applikation herzustellen, um Mehrschichtlackierungen mit sehr guten anwendungstechnischen Eigenschaften zu erhalten. Außerdem stellt der erste Basislack sozusagen eine Sonderanfertigung dar und kann deshalb nicht ohne weiteres auf der Basis des zweiten Basislacks bereitgestellt werden. Des Weiteren hat es sich in wenigen
15 Fällen gezeigt, dass die UV-Stabilität der betreffenden Mehrschichtlackierungen nicht mehr in vollem Umfang gewährleistet ist, weil die bekannte erste Basislackierung vergleichsweise viel UV-Strahlung zur Elektrotauchlackierung durchlässt, was unter Umständen zu Haftungsproblemen führt. Zwar tritt dieses Problem nur in wenigen Fällen
20 nach langer Exposition zum Sonnenlicht auf, es ist dennoch wünschenswert, dieses Problem ganz zu vermeiden.

(Co)Polymerisate oder Pfropfmischpolymerisate, die durch (Co)Polymerisation von einem mindestens eine (co)polymerisierbare,
25 olefinisch ungesättigte Gruppe enthaltenden Monomeren oder von mindestens zwei Comonomeren in der Gegenwart mindestens eines Polyurethans, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyurethanen, die keine copolymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Gruppen enthalten, und Polyurethanen, die mindestens eine seitenständige
30 und/oder mindestens eine endständige copolymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppe enthalten, sowie gegebenenfalls partielle oder

- vollständige Neutralisation herstellbar sind, sind aus den deutschen Patentanmeldungen DE 44 37 535 A 1, DE 199 48 004 A 1 oder DE 100 39 262 A 1, den europäischen Patentanmeldungen EP 0 522 419 A 1 oder EP 0 522 420 A2 oder der internationalen Patentanmeldung WO98/54266
- 5 A 1 bekannt. Diese Ppropfmischpolymerisate werden insbesondere als Bindemittel in wässrigen Basislacken eingesetzt, die der Herstellung von farb- und/oder effektgebenden Basislackierungen oder Unidecklackierungen von Mehrschichtlackierungen dienen.
- 10 Üblicherweise werden dabei die wässrigen Basislacke im Rahmen eines Nass-in-nass-Verfahrens verarbeitet. Dieses kann die folgenden Verfahrensschritte umfassen:
- 15 (I) Herstellen einer Füllerlackschicht durch Applikation eines Füllers auf das Substrat,
 - (II) Trocknung der Füllerlackschicht,
 - (III) Herstellen einer Basislackschicht durch Applikation eines
20 Wasserbasislacks auf die Füllerlackschicht,
 - (IV) Trocknen der Basislackschicht,
 - (V) Herstellen einer Klarlackschicht durch Applikation eines Klarlacks
25 auf die Basislackschicht und
 - (VI) gemeinsame Härtung der Füllerlackschicht, der Basislackschicht und der Klarlackschicht, wodurch der Füller, die Basislackierung und die Klarlackierung resultieren

(vgl. z. B. die deutsche Patentanmeldung DE 19 48 004 A 1, Seite. 17, Zeilen 59 bis 69).

Nähere Angaben über die eingesetzten Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen oder Funktionsschichten fehlen. So wird in der deutschen Patentanmeldung DE 199 48 004 A 1 auf Seite 22, Zeilen 18 bis 20, oder in der deutschen Patentanmeldung DE 100 39 262 A 1 auf Seite 20, Zeilen 17 bis 20, lediglich angegeben, dass als Füller der handelsübliche wässrige Füller Ecoprime® der Firma BASF Coatings AG Verwendung findet.

Im Allgemeinen weisen die bekannten wässrigen Basislacke eine gute Lagerstabilität auf. Ihre Verwendung zur Herstellung von Basislacken, die in einer Mehrschichtlackierung die üblichen und bekannten Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen oder Funktionsschichten ersetzen können, geht aus den vorstehend aufgeführten Patentanmeldungen aber nicht hervor.

Die Aufgabe der Erfindung

20

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein neues Verfahren zur Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen auf Substraten, umfassend, in dieser Reihenfolge übereinander liegend,

- 25 (A) mindestens eine erste farb- und/oder effektgebende Lackierung,
(B) mindestens eine zweite farb- und/oder effektgebende Lackierung
und
(C) mindestens eine transparente Lackierung,

30 durch sukzessive Applikation mindestens eines physikalisch oder thermisch härtbaren, wässrigen Beschichtungsstoffs (A), mindestens eines

thermisch härtbaren, wässrigen Beschichtungsstoffs (B) und mindestens eines Beschichtungsstoffs (C) auf ein

- (i) ungrundiertes Substrat,
- 5 (ii) mit mindestens einer nicht oder nur partiell gehärteten Grundierung (G) beschichtetes Substrat oder
- (iii) mit mindestens einer vollständig gehärteten Grundierung (G) beschichtetes Substrat

10 und gemeinsame Härtung

- (1) der resultierenden Nassschichten (A), (B) und (C) oder
- (2) (A), (B) und (C) und der oder den nicht oder nur partiell gehärteten Grundierung(en) (G)

15

bereitzustellen, das die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweist, sondern bei dem der eingesetzte erste, physikalisch oder thermisch härtbare, wässrige Basislack (A) nicht nur eine höhere Lagerstabilität, sondern auch eine verbesserte Stabilität unter
20 Scherbelastung, insbesondere eine höhere Ringleitungsstabilität, aufweist. Der bei dem neuen Verfahren eingesetzte erste, physikalisch oder thermisch härtbare, wässrige Basislack (A) soll in einfacher Weise auf der Basis handelsüblicher, wässriger Basislacke bereitgestellt werden können und erste farb- und/oder effektgebende Basislackierungen (A) liefern, die
25 selbst in einer Schichtdicke $< 15 \mu\text{m}$ herkömmliche Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen oder Funktionsschichten in vollem Umfang ersetzen können, ohne dass die anwendungstechnischen Eigenschaften der Mehrschichtlackierungen, insbesondere der Steinschlagschutz und die UV-Stabilität auch nach Langzeitexposition,
30 nachteilig beeinflusst werden. Dabei soll das neue Verfahren in bereits vorhandenen Anlagen für die Applikation von Basislacken durch

elektrostatische Spritzapplikation und pneumatische Applikation durchgeführt werden können, ohne dass hierfür Umbauten notwendig werden. Darüber hinaus soll wegen des neuen Verfahrens in neu zu errichtenden Lackieranlagen völlig auf eine Anlage zu Applikation von

5 Füllern verzichtet werden können.

Die erfindungsgemäße Lösung

Demgemäß wurde das neue Verfahren zur Herstellung farb- und/oder

10 effektgebender Mehrschichtlackierungen auf Substraten, umfassend, in dieser Reihenfolge übereinander liegend,

- (A) mindestens eine erste farb- und/oder effektgebende Lackierung,
- (B) mindestens eine zweite farb- und/oder effektgebende Lackierung
- 15 und
- (C) mindestens eine transparente Lackierung,

durch sukzessive Applikation mindestens eines physikalisch oder thermisch härtbaren, wässrigen Beschichtungsstoffs (A), mindestens eines

20 thermisch härtbaren, wässrigen Beschichtungsstoffs (B) und mindestens eines Beschichtungsstoffs (C) auf ein

- (i) ungrundiertes Substrat,
- (ii) mit mindestens einer nicht oder nur partiell gehärteten Grundierung
- 25 (G) beschichtetes Substrat oder
- (iii) mit mindestens einer vollständig gehärteten Grundierung (G) beschichtetes Substrat

und gemeinsame Härtung

30

- (1) der resultierenden Nassschichten (A), (B) und (C) oder

- (2) (A), (B) und (C) und der oder den nicht oder nur partiell gehärteten Grundierung(en) (G)

gefunden, bei dem der Beschichtungsstoff (A)

5

- (a.1) mindestens ein (Co)Polymerisat oder Ppropfmischpolymerisat, herstellbar durch (Co)Polymerisation von einem mindestens eine (co)polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppe enthaltenden Monomeren (a.1.1) oder mindestens zwei Comonomeren (a.1.1) in der Gegenwart mindestens eines Polyurethans (a.1.2), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyurethanen, die keine copolymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Gruppen enthalten, und Polyurethanen, die mindestens eine seitenständige und/oder mindestens eine endständige copolymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppe enthalten, sowie gegebenenfalls partielle oder vollständige Neutralisation,

10

15

- (a.2) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment,

- 20 (a.3) mindestens ein UV-Strahlung absorbierendes Pigment und

- (a.4) Talkum

enthält.

25

Im Folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen auf Substraten als »erfindungsgemäßes Verfahren« bezeichnet.

30 Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lag, mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst werden konnte. Insbesondere war es überraschend, dass der

5 erfindungsgemäß eingesetzte erste, physikalisch oder thermisch härtbare, wässrige Basislack (A) nicht nur eine höhere Lagerstabilität, sondern auch eine verbesserte Stabilität unter Scherbelastung, insbesondere eine höhere Ringleitungsstabilität, aufwies. Der erfindungsgemäß eingesetzte erste, physikalisch oder thermisch härtbare, wässrige Basislack (A) konnte

10 in einfacher Weise auf der Basis handelsüblicher, wässriger Basislacke bereitgestellt werden und lieferte und erste, farb- und/oder effektgebende Basislackierungen (A), die selbst in einer Schichtdicke $< 15 \mu\text{m}$ herkömmliche Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen oder Funktionsschichten in vollem Umfang ersetzen konnten, ohne dass die

15 anwendungstechnischen Eigenschaften der Mehrschichtlackierungen, insbesondere der Steinschlagschutz und die UV-Stabilität auch nach Langzeitexposition, nachteilig beeinflusst wurden. Dabei konnte das erfindungsgemäße Verfahren in bereits vorhandenen Anlagen für die Applikation von Basislacken durch elektrostatische Spritzapplikation und

20 pneumatische Spritzapplikation durchgeführt werden, ohne dass hierfür Umbauten notwendig wurden. Darüber hinaus konnte wegen des erfindungsgemäßen Verfahrens in neu zu errichtenden Lackieranlagen völlig auf eine Anlage zur Applikation von Füllern verzichtet werden.

25 Ausführliche Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens

Das erfindungsgemäße Verfahren dient der Herstellung von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen auf den unterschiedlichsten Substraten.

Bekanntermaßen umfassen diese Mehrschichtlackierungen, in dieser Reihenfolge übereinander liegend,

- (A) mindestens eine erste farb- und/oder effektgebende Lackierung,
- 5 (B) mindestens eine zweite farb- und/oder effektgebende Lackierung und
- (C) mindestens eine transparente Lackierung.

Bekanntermaßen werden sie durch sukzessive Applikation mindestens
10 eines physikalisch oder thermisch härtbaren, wässrigen Beschichtungsstoffs (A), mindestens eines thermisch härtbaren, wässrigen Beschichtungsstoffs (B) und mindestens eines Beschichtungsstoffs (C) auf ein

- 15 (i) ungrundiertes Substrat,
- (ii) mit mindestens einer nicht oder nur partiell gehärteten Grundierung (G) beschichtetes Substrat oder
- (iii) mit mindestens einer vollständig gehärteten Grundierung (G) beschichtetes Substrat

20

und gemeinsame Härtung

- (1) der resultierenden Nassschichten (A), (B) und (C) oder
- (2) (A), (B) und (C) und der oder den nicht oder nur partiell gehärteten
- 25 Grundierung(en) (G)

hergestellt. Verfahren dieser Art sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 38 504 A 1, Seite 4, Zeile 62, bis Seite 5, Zeile 20, und Seite 5, Zeile 59, bis Seite 6, Zeile 9, sowie aus der deutschen
30 Patentanmeldung DE 199 48 004 A 1, Seite 17, Zeile 59, bis Seite 19,

Zeile 22, und Seite 22, Zeilen 13 bis 31, i. V. m. Tabelle 1, Seite 21, bekannt.

Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es wesentlich, dass der
5 eingesetzte, physikalisch oder thermisch härtbare, wässrige Basislack (A) als wesentlichen Bestandteil mindestens ein, insbesondere ein, (Co)Polymerisat oder Pfpfpmischpolymerisate (a.1) enthält.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter einem (Co)Polymerisat
10 (a.1) ein Homopolymerisat oder ein Copolymerisat zu verstehen, das aus mindestens einem Monomeren (a.1.1) in der Gegenwart des Polyurethans (a.1.2) vorzugsweise durch die thermisch initiierte radikalische (Co)Polymerisation hergestellt worden ist, dessen Polymer- oder Copolymerketten aber überwiegend nicht mit den Polymerhauptketten des
15 Polyurethans (a.1.2) durch kovalente Bindungen verknüpft sind. »Überwiegend« bedeutet hier, dass mehr als 50% und bis zu 100% der vorhandenen Polymer- oder Copolymerketten nicht mit den Polymerhauptketten des Polyurethans (a.1.2) verknüpft sind.

Demgegenüber ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter einem
20 Pfpfpmischpolymerisat (a.1) ein Homopolymerisat oder ein Copolymerisat zu verstehen, das aus mindestens einem Monomeren (a.1.1) in der Gegenwart des Polyurethans (a.1.2) vorzugsweise durch die thermisch initiierte radikalische (Co)Polymerisation hergestellt worden ist und dessen
25 Polymer- oder Copolymerketten überwiegend mit den Polymerhauptketten des Polyurethans (a.1.2) durch kovalente Bindungen verknüpft sind. »Überwiegend« bedeutet hier, dass mehr als 50% und bis zu 100% der vorhandenen Polymer- oder Copolymerketten mit den Polymerhauptketten des Polyurethans (a.1.2) verknüpft sind.

Das (Co)Polymerisat oder Pfropfmischpolymerisat ist herstellbar durch (Co)Polymerisation von einem mindestens eine (co)polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppe enthaltenden Monomeren (a.1.1) oder von mindestens zwei Comonomeren (a.1.1) in der Gegenwart mindestens
5 eines Polyurethans (a.1.2), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyurethanen, die keine copolymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Gruppen enthalten, und Polyurethanen, die mindestens eine seitenständige und/oder mindestens eine endständige copolymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppe enthalten, sowie gegebenenfalls partielle
10 oder vollständige Neutralisation.

Vorzugsweise werden die Polyurethane (a.1.2), die keine copolymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Gruppen enthalten, für die Herstellung der (Co)Polymerisate (a.1) verwendet.

15 Vorzugsweise werden die Polyurethane (a.1.2), die mindestens eine seitenständige und/oder mindestens eine endständige copolymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppe enthalten, für die Herstellung der Pfropfmischpolymerisate (a.1) verwendet.

20 Bevorzugt werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Pfropfmischpolymerisate (a.1) eingesetzt.

Vorzugsweise wird die (Co)Polymerisation oder Pfropfmischpolymerisation
25 in organischer Lösung oder in wässriger Dispersion, insbesondere in wässriger Dispersion, durchgeführt. Vorzugsweise werden dabei (Co)Monomere (a.1.1), die säuregruppenfrei sind, eingesetzt. Bevorzugt werden die (co)polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Gruppen der (Co)Monomeren (a.1.1) aus der Gruppe, bestehend aus (Meth)Acrylat-,
30 Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinyl-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder

Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Vinyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Vinyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen; ausgewählt. Insbesondere handelt es sich um
5 (Meth)Acrylatgruppen. Geeignete (Co)Monomere (a.1.1) sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 48 004 A 1, Zeile 11, Zeile 30, bis Seite 12, Zeile 60, bekannt.

Vorzugsweise werden die copolymerisierbaren, olefinisch ungesättigten
10 Gruppen des Polyurethans (a.1.2) aus der Gruppe, bestehend aus (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinyl-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Vinyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder
15 Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Vinyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen; ausgewählt. Bevorzugt handelt es sich um Vinylgruppen. Insbesondere sind die Vinylgruppen in Ethenylarylengruppen enthalten.

20 Die Herstellung der (Co)Polymerisate (a.1) ist an sich bekannt und wird beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 44 37 535 A 1, Seite 2, Zeile 27, bis Seite 6, Zeile 22, im Einzelnen beschrieben.

Die Herstellung der Pfrpfmischpolymerisate (a.1) ist ebenfalls an sich
25 bekannt und wird beispielsweise in den Patentanmeldungen

- WO 98/54266 A 1, Seite 3, Zeile 28, bis Seite 4, Zeile 21, Seite 5, Zeile 14, Seite 6, Zeile 6, Seite 6, Zeile 8, bis Seite 7, Zeile 3, Seite 7, Zeile 25, bis Seite 22, Zeile 13, Seite 22, Zeile 19, bis Seite 29, Seite 32, Zeile 10, bis Seite 33, Zeile 9, »Beispiel 1: wässrige
30 Dispersion der Bindemittelkomponente a)«, und Seite 33, Zeile 12,

bis Seite 34, Zeile 10, »Beispiel 2: wässrige Dispersion der Bindemittelkomponente b)«;

- 5 - EP 0 522 419 A 1, Spalte 1, Zeilen 27 bis 48, Spalte 1, Zeile 49, bis Spalte 2, Zeile 13, Spalte 2, Zeile 14 bis 41, Spalte 2, Zeile 42 bis 56, Spalte 2, Zeile 57, bis Spalte 8, Zeile 57, Spalte 8, Zeile 58, bis Spalte 9, Zeile 55, Spalte 10, Zeile 5, bis Spalte 12, Zeile 53, sowie Spalte 14, Zeile 42, bis Spalte 17, Zeile 11;
- 10 - EP 0 522 420 A 2, Spalte 1, Zeile 19, bis Spalte 8, Zeile 7, Spalte 8, Zeile 15, bis Spalte 9, Zeile 38, sowie Spalte 11, Zeile 28, Spalte 14, Zeile 10;
- 15 - DE 100 39 262 A 1, Seite 4, Absatz [0027], bis Seite 9, Absatz [0101], Seite 9, Absatz [0107], bis Seite 12, Absatz [0129], Seite 17, Absatz [0193], und Seite 18, Absatz [0194]; und
- DE 199 48 004 A 1, S. 4 Zeile 19, bis Seite 10, Zeile 38, Seite 10, Zeile 42, bis Seite 13, Zeile 48, Seite 19, Zeilen 44 bis 54,
20 »Herstellbeispiel 1 - Die Herstellung eines erfindungsgemäß zu verwendenden Adduktes (B2)«, Seite 19, Zeile 56, bis Seite 20, Zeile 7, »Beispiel 1 - Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Polyurethans (B)«, und wenn Seite 20, Zeilen 9 bis 21, »Beispiel 2 - Die Herstellung der Primärdispersion eines erfindungsgemäßen
25 Pfpfpmischpolymerisats 1«.

Im Detail beschrieben sind. Insbesondere werden die in der deutschen Patentanmeldung DE 199 48 004 A 1 im Detail beschriebenen Pfpfpmischpolymerisate 1 und 2, insbesondere die
30 Pfpfpmischpolymerisate 1, die einen hydrophoben Kern aus mindestens einem einpolymerisierten olefinisch ungesättigten Monomeren und eine

hydrophile Schale aus mindestens einem hydrophilen Polyurethan umfassen, als Ppropfmischpolymerisate (a.1) eingesetzt (vgl. DE 199 48 004 A 1 auf Seite 10, Zeilen 42 bis 57 i. V. m. Seite 4, Zeilen 12 bis 18).

5 Demnach wird das in dem erfindungsgemäßen Verfahren zu verwendende Polyurethan vorzugsweise hergestellt, indem man

(1) mindestens ein Polyurethanpräpolymer (a.1.2.1), das mindestens eine freie Isocyanatgruppe enthält, mit

10

(2) mindestens einem Addukt (a.1.2.2) umsetzt, das erhältlich ist, indem man mindestens ein Ethenylarylenmonoisocyanat und mindestens eine Verbindung, enthaltend mindestens zwei isocyanatreaktive funktionelle Gruppen,

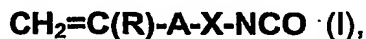
15

so miteinander umsetzt, dass mindestens eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe im Addukt (a.1.2.2) verbleibt.

Vorzugsweise wird die isocyanatreaktive funktionelle Gruppe aus der
20 Gruppe, bestehend aus Hydroxylgruppen, Thiolgruppen und primären und sekundären Aminogruppen, ausgewählt.

Bevorzugt weist das Ethenylarylenmonoisocyanat die allgemeine Formel I auf:

25



worin die Variablen die folgende Bedeutung haben:

30 A = substituiertes oder unsubstituiertes C₆-C₂₀-Arylenrest;

R = Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Nitrilgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl- Arylalkyl- oder Arylcycloalkylrest; und

5

X = zweibindiger organischer Rest.

Bevorzugt ist der Arylenrest A 1,2-, 1,3- und/oder 1,4-Phenylen, insbesondere 1,3-Phenylen.

10

Bevorzugt steht R für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, insbesondere eine Methylgruppe.

Bevorzugt bezeichnet der zweibindige organische Rest X einen
15 verzweigten oder unverzweigten C₃-C₆-Alkandiylrest.

Bevorzugt ist der zweibindige organische Rest X -C(CH₃)₂-.

Insbesondere ist das Ethenylarylenmonoisocyanat I oder mindestens
20 eines der Ethenylarylenmonoisocyanate I 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethenyl)-benzol.

Insbesondere enthält das Polyurethan (a.1.2) hydrophile funktionelle Gruppen, insbesondere Carbonsäuregruppen und/oder
25 Carboxylatgruppen.

(vgl. im Einzelnen DE 199 48 004 A 1: Seite 6, Zeile 34, bis Seite 7, Zeile 48, Seite 8, Zeile 5, bis Seite 9, Zeile 40).

30 Bevorzugt wird die Pfpfpmischpolymerisation, wie in DE 199 48 004 A 1, Seite 12, Zeile 62, bis Seite 13, Zeile 48, beschrieben, durchgeführt.

Zur Verwendung in dem erfindungsgemäß einzusetzenden, wässrigen Basislack (A) wird das (Co)Polymerisat oder Pffropfmischpolymerisat (a.1), insbesondere das Pffropfmischpolymerisat (a.1), partiell oder vollständig
5 neutralisiert, wodurch ein Teil oder alle der potenziell anionischen Gruppen, d. h. der Säuregruppen, in anionische Gruppe umgewandelt werden. Geeignete Neutralisationsmittel sind aus der DE 44 37 535 A 1, Seite 6, Zeilen 7 bis 16, oder der DE 199 48 004 A 1, Seite DE 199 48 004 A 1, Seite 7, Zeilen 4 bis 8, bekannt.

10

Der Gehalt des erfindungsgemäß einzusetzenden wässrigen Basislack (A) an (Co)Polymerisat oder Pffropfmischpolymerisat (a.1) kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise liegt der Gehalt von (A) an (a.1), bezogen auf den
15 Festkörper von (A), bei 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 40 Gew.-%.

Der erfindungsgemäß einzusetzende, wässrige Basislack (A) enthält mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment (a.2). Vorzugsweise wird das Pigment (a.2) aus der Gruppe, bestehend aus
20 organischen und anorganischen, farbgebenden, optisch effektgebenden, farb- und optisch effektgebenden, magnetisch abschirmenden, elektrisch leitfähigen, korrosionshemmenden, fluoreszierenden und phosphoreszierenden Pigmenten, insbesondere aus der Gruppe,
25 bestehend aus organischen und anorganischen, farbgebenden, optisch effektgebenden, farb- und optisch effektgebenden Pigmenten, ausgewählt.

Beispiele geeigneter Effektpigmente, die auch farbgebend sein können, sind Metallplättchenpigmente, wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE 36 36 183 A 1 chromatierte Aluminiumbronzen, und
30 handelsübliche Edelstahlbronzen, sowie nichtmetallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente, plättchenförmige

- Effektpigmente auf der Basis von Eisenoxid, das einen Farbton von Rosa bis Braunrot aufweist oder flüssigkristalline Effektpigmente. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, »Effektpigmente« und Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« bis »Metallpigmente«, und die Patentanmeldungen und Patente DE 36 36 156 A 1, DE 37 18 446 A 1, DE 37 19 804 A 1, DE 39 30 601 A 1, EP 0 068 311 A 1, EP 0 264 843 A 1, EP 0 265 820 A 1, EP 0 283 852 A 1, EP 0 293 746 A 1, EP 0 417 567 A 1, US 4,828,826 A oder US 5,244,649 A verwiesen.
- 10 Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente sind Weißpigmente wie Zinkweiß, Zinksulfid oder Lithopone; Schwarzpigmente wie Ruß, Eisen-Mangan-Schwarz oder Spinellschwarz; Buntpigmente wie Chromoxid, Chromoxidhydratgrün, Kobaltgrün oder Ultramarin
- 15 Kobaltblau, Ultramarinblau oder Manganblau, Ultramarinviolett oder Kobalt- und Manganviolett, Eisenoxidrot, Cadmiumsulfoselenid, Molybdatrot oder Ultramarinrot; Eisenoxidbraun, Mischbraun, Spinell- und Korundphasen oder Chromorange; oder Eisenoxidgelb, Nickeltitangelb, Chromtitangelb, Cadmiumsulfid, Cadmiumzinksulfid, Chromgelb oder
- 20 Bismutvanadat.
- Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente sind Monoazopigmente, Bisazopigmente, Anthrachinonpigmente, Benzimidazolpigmente, Chinacridonpigmente, Chinophthalonpigmente,
- 25 Diketopyrrolopyrrolpigmente, Dioxazinpigmente, Indanthronpigmente, Isoindolinpigmente, Isoindolinonpigmente, Azomethinpigmente, Thioindigopigmente, Metallkomplexpigmente, Perinonpigmente, Perylenpigmente, Phthalocyaninpigmente oder Anilinschwarz.
- 30 Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis

»Eisenoxidschwarz«, Seiten 451 bis 453 »Pigmente« bis
»Pigmentvolumenkonzentration«, Seite 563 »Thioindigo-Pigmente«, Seite
567 »Titandioxid-Pigmente«, Seiten 400 und 467, »Natürlich
vorkommende Pigmente«, Seite 459 »Polycyclische Pigmente«, Seite 52,
5 »Azomethin-Pigmente«, »Azopigmente«, und Seite 379, »Metallkomplex-
Pigmente«, verwiesen.

Beispiele für fluoreszierende und phosphoreszierende Pigmente
(Tagesleuchtpigmente) sind Bis(azomethin)-Pigmente.

10

Beispiele für geeignete elektrisch leitfähige Pigmente sind
Titandioxid/Zinnoxid-Pigmente.

Beispiele für magnetisch abschirmende Pigmente sind Pigmente auf der
15 Basis von Eisenoxiden oder Chromdioxid.

Beispiele geeigneter korrosionshemmender Pigmente sind Bleisilikate,
Zinkphosphate oder Zinkborate.

20 Der Gehalt des wässrigen Basislacks (A) an den Pigmenten (a.2) kann
sehr breit variieren und richtet sich in erster Linie nach der Intensität der
Effekte, insbesondere der optischen Effekte, und/oder dem Buntton, der
oder die eingestellt werden soll oder sollen.

25 Erfindungsgemäß enthält der wässrige Basislack (A) mindestens ein UV-
Strahlung absorbierendes Pigment (a.3), insbesondere zwei UV-Strahlung
absorbierende Pigmente (a.3).

Vorzugsweise werden die UV-Strahlung absorbierenden Pigmente (a.3)
30 aus der Gruppe, bestehend aus Titandioxid-Pigmenten und Russ-

Pigmenten, ausgewählt. Bevorzugt werden mindestens ein Titandioxid-Pigment (a.3) und mindestens ein Russ-Pigment (a.3) verwendet.

Der Gehalt von (A) an Titandioxid- und/oder Russ-Pigment (a.3) kann sehr
5 breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls, insbesondere nach dem Grad der Transmission der UV-Strahlung, der durch die Pigmente (a.2) in den Basislackierungen (A) und (B) hervorgerufen wird.

10 Vorzugsweise liegt der Gehalt von (A) an Titandioxid-Pigment (a.3), bezogen auf den Festkörper von (A), bei 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-%.

Vorzugsweise liegt der Gehalt von (A) an Russ-Pigment (a.3), bezogen
15 auf den Festkörper von (A), bei 0,001 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 1 Gew.-%.

Erfindungsgemäß enthält der wässrige Basislack (A) mindestens ein, insbesondere ein, Talkum-Pigment (a.4). Der Gehalt von (A) an Talkum
20 (a.4) kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise liegt der Gehalt von (A) an (a.4), bezogen auf den Festkörper von (A), bei 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-%.

25 Darüber hinaus kann der erfindungsgemäß einzusetzende, wässrige Basislack (A) mindestens einen üblichen und bekannten Zusatzstoff (a.5) in wirksamen Mengen enthalten. Vorzugsweise wird der Zusatzstoff (a.5) oder werden die Zusatzstoffe (a.5) aus der Gruppe, bestehend aus Vernetzungsmitteln; von den (Co)Polymerisaten oder
30 Pfropfmischpolymerisaten (a.1) verschiedenen, oligomeren und polymeren Bindemitteln, inklusive der Polyurethane, die in den Schriften, die

- nachstehend im Zusammenhang mit den wässrigen Basislacken (B) aufgeführt werden, beschrieben werden; von den Pigmenten (a.2) bis (a.4) verschiedenen, organischen und anorganischen, bunten und unbunten, transparenten, opaken, organischen und anorganischen Pigmenten,
- 5 Füllstoffen und Nanopartikeln; organischen Lösemitteln; Trockenstoffen; Antiabsetzmitteln; UV-Absorbern; Lichtschutzmitteln; Radikalfängern; Entlüftungsmitteln; Slipadditiven; Polymerisationsinhibitoren; Entschäumern; Emulgatoren; Netzmitteln; Haftvermittlern; Verlaufmitteln; Filmbildehilfsmitteln; rheologiesteuernenden Additiven und
- 10 Flammschutzmitteln; ausgewählt.

Beispiele geeigneter Zusatzstoffe (a.5) werden in der deutschen Patentanmeldung DE 199 48 004 A 1, Seite 14, Zeile 32, bis Seite 17, Zeile 5, beschrieben.

15

- Methodisch weist die Herstellung des erfindungsgemäß einzusetzenden, wässrigen Basislackes (A) keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt vorzugsweise durch das Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile und Homogenisieren der resultierenden Mischungen mit
- 20 Hilfe üblicher und bekannter Mischverfahren und Vorrichtungen wie Rührkessel, Rührwerksmühlen, Extruder, Knetter, Ultraturrax, In-line-Dissolver, statische Mischer, Zahnkranzdispergatoren, Druckentspannungsdüsen und/oder Microfluidizer.

- 25 Zwar kann der wässrige Basislack (A) mit Hilfe aller üblichen und bekannten Methoden zur Applikation von flüssigen Beschichtungsstoffen appliziert werden, für das erfindungsgemäße Verfahren ist es aber von Vorteil, wenn er mit Hilfe der elektrostatischen Spritzapplikation (ESTA), vorzugsweise mit Hochrotationsglocken, appliziert wird. Vorzugsweise
- 30 wird er in einer Nassschichtdicke appliziert, dass nach der Härtung der

resultierenden Basislackschicht (A) eine Trockenschichtdicke von 6 bis 30 μm ; insbesondere 8 bis 25 μm , resultiert.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die wässrige Basislackschicht (A) sofort mit dem thermisch härtbaren, wässrigen Beschichtungsstoff (B) beschichtet. Oder sie wird zuerst abgelüftet oder getrocknet, dabei aber nicht oder nur partiell gehärtet, und anschließend mit dem thermisch härtbaren, wässrigen Beschichtungsstoff (B) beschichtet.

10

Vorzugsweise handelt es sich bei dem thermisch härtbaren, wässrigen Beschichtungsstoff (B) einen üblichen und bekannten wässrigen Basislack, wie er beispielsweise aus dem amerikanischen Patent US 5,114,789 A, Spalte 7, Zeile 41, bis Spalte 8, Zeile 33, Spalte 11, Zeilen 24 bis 50, und Spalte 13, Zeilen 30 bis 40, dem europäischen Patent EP 0 352 298 B 1, Seite 9, Zeile 19, bis Seite 12, Zeile 38, oder den Patentanmeldungen EP 0 089 497 A 1, EP 0 256 540 A 1, EP 0 260 447 A 1, EP 0 297 576 A 1, WO 96/12747, EP 0 523 610 A 1, EP 0 228 003 A 1, EP 0 397 806 A 1, EP 0 574 417 A 1, EP 0 531 510 A 1, EP 0 581 211 A 1, EP 0 708 788 A 1, EP 0 593 454 A 1, DE 43 28 092 A 1, EP 0 299 148 A 1, EP 0 394 737 A 1, EP 0 590 484 A 1, EP 0 234 362 A 1, EP 0 234 361 A 1, EP 0 543 817 A 1, WO 95/14721, EP 0 521 928 A 1, EP 0 649 865 A 1, EP 0 536 712 A 1, EP 0 596 460 A 1, EP 0 596 461 A 1, EP 0 584 818 A 1, EP 0 669 356 A 1, EP 0 634 431 A 1, EP 0 678 536 A 1, EP 0 354 261 A 1, EP 0 424 705 A 1, WO 97/49745, WO 97/49747, EP 0 401 565 A 1, EP 0 496 205 A 1, EP 0 358 979 A 1, EP 469 389 A 1, DE 24 46 442 A 1, DE 34 09 080 A 1, DE 195 47 944 A 1, DE 197 41 554 A 1 oder EP 0 817 684, Spalte 5, Zeilen 31 bis 45, bekannt ist.

Insbesondere wird ein wässrige Basislack (B) verwendet, der bis auf den Gehalt an Titandioxid und Talkum im Wesentlichen oder völlig identisch ist

mit dem erfindungsgemäß einzusetzenden wässrigen Basislack (A). Dies stellt einen besonderen Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens dar, weil der wässrige Basislack (A) in diesem Falle in einfacher Weise durch Zugabe von Titandioxid und Talkum zu dem wässrigen Basislack (B) hergestellt werden kann.

Zwar kann der wässrige Basislack (B) mit Hilfe aller üblichen und bekannten Methoden zur Applikation von flüssigen Beschichtungsstoffen appliziert werden, für das erfindungsgemäße Verfahren ist es aber von Vorteil, wenn er mit Hilfe der pneumatischen Spritzapplikation appliziert wird. Vorzugsweise wird er in einer Nassschichtdicke appliziert, dass nach der Härtung der resultierenden Basislacksschicht (A) eine Trockenschichtdicke von 4 bis 25 µm, insbesondere 6 bis 20 µm, resultiert.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die wässrige Basislacksschicht (B) sofort mit dem Beschichtungsstoff (C) beschichtet. Oder sie wird zuerst abgelüftet oder getrocknet, dabei aber nicht oder nur partiell gehärtet, und anschließend mit dem Beschichtungsstoff (C) beschichtet.

Vorzugsweise werden die wässrigen Basislacke (A) und (B) mit einer Nassschichtdicke appliziert, dass nach der Härtung eine Trockenschichtdicke (A + B) von insgesamt 10 bis 40 µm, insbesondere 12 bis 35 µm, resultiert.

Bei dem Beschichtungsstoff (C) handelt es sich um einen transparenten, insbesondere optisch klaren, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoff, insbesondere einen Klarlack.

Unter aktinischer Strahlung wird elektromagnetische Strahlung, wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung, Röntgenstrahlung, und Gammastrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung, wie Elektronenstrahlung, Betastrahlung, Protonenstrahlung, 5 Neutronenstrahlung und Alphastrahlung, insbesondere Elektronenstrahlung, verstanden.

Als Klarlacke (C) kommen alle üblichen und bekannten Einkomponenten(1K)-, Zweikomponenten(2K)- oder 10 Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke, Pulverklarlacke, Pulverslurry-Klarlacke oder UV-härtbaren Klarlacke in Betracht.

Thermisch härtbare Einkomponenten(1K)-, Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke (C) sind aus den 15 Patentanmeldungen DE 42 04 518 A 1, EP 0 594 068 A 1, EP 0 594 071 A 1, EP 0 594 142 A 1, EP 0 604 992 A 1 oder EP 0 596 460 A 1 den internationalen Patentanmeldungen WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, WO 94/22969 oder WO 92/22615 oder den amerikanischen Patentschriften US 5,474,811 A, US 5,356,669 A oder US 5,605,965 A 20 bekannt.

Einkomponenten(1K)-Klarlacke (C) enthalten bekanntermaßen hydroxylgruppenhaltige Bindemittel und Vernetzungsmittel wie blockierte Polyisocyanate, Tris(alkoxycarbonylamino)triazine und/oder 25 Aminoplastharze. In einer weiteren Variante enthalten sie als Bindemittel Polymere mit seitenständigen Carbamat- und/oder Allophanatgruppen und carbamat- und/oder allophanatmodifizierte Aminoplastharze als Vernetzungsmittel (vgl. die amerikanischen Patentschriften US 5,474,811 A, US 5,356,669 A oder US 5,605,965 A 1, die internationalen 30 Patentanmeldungen WO 94/10211, WO 94/10212 oder WO 94/10213

oder die europäischen Patentanmeldungen EP 0 594 068 A 1, EP 0 594 071 A 1 oder EP 0 594 142 A 1).

Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke (B.2)
5 enthalten als wesentliche Bestandteile bekanntermaßen hydroxylgruppenhaltige Bindemittel und Polyisocyanate als Vernetzungsmittel, welche bis zu ihrer Verwendung getrennt gelagert werden.

10 Thermisch härtbare Pulverklarlacke (C) sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 42 22 194 A 1, der Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, „Pulverlacke“, 1990 oder der Firmenschrift von BASF Coatings AG „Pulverlacke, Pulverlacke für industrielle Anwendungen“, Januar 2000, bekannt.

15 Pulverklarlacke (C) enthalten als wesentliche Bestandteile bekanntermaßen epoxidgruppenhaltige Bindemittel und Polycarbonsäuren als Vernetzungsmittel.

20 Beispiele geeigneter Pulverslurry-Klarlacke (C) sind aus der US-Patentschrift US 4,268,542 A 1 und den Patentanmeldungen DE 195 40 977 A 1, DE 195 18 392 A 1, DE 196 17 086 A 1, DE 196 13 547 A 1, EP 0 652 264 A 1, DE 196 18 657 A 1, DE 196 52 813 A 1, DE 196 17 086 A 1 oder DE 198 14 471 A 1 bekannt.

25 Pulverslurry-Klarlacke (C) enthalten bekanntermaßen Pulverklarlacke (B.2) in einem wäßrigen Medium dispergiert.

Mit aktinischer Strahlung härtbare Klarlacke, Pulverklarlacke und
30 Pulverslurry-Klarlacke (C) gehen beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 0 928 800 A 1, EP 0 636 669 A 1, EP 0 410 242 A

1, EP 0 783 534 A 1, EP 0 650 978 A 1, EP 0 650 979 A 1, EP 0 650 985 A 1, EP 0 540 884 A 1, EP 0 568 967 A 1, EP 0 054 505 A 1 oder EP 0 002 866 A 1, den deutschen Patentanmeldungen DE 199 17 965 A 1, DE 198 35 206 A 1, DE 197 09 467 A 1, DE 42 03 278 A 1, DE 33 16 593 A 1, 5 DE 38 36 370 A 1, DE 24 36 186 A 1 oder DE 20 03 579 B 1, den internationalen Patentanmeldungen WO 97/46549 oder WO 99/14254 oder den amerikanischen Patentschriften US 5,824,373 A, US 4,675,234 A, US 4,634,602 A, US 4,424,252 A, US 4,208,313 A, US 4,163,810 A, US 4,129,488 A, US 4,064,161 A oder US 3,974,303 A hervor.

10

Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Klarlacke, Pulverklarlacke und Pulverslurry-Klarlacke (C) gehen beispielsweise aus den Patentanmeldungen DE 198 18 735 A 1, WO 98/40170, DE 199 08 013 A 1, DE 199 08 018 A 1, EP 0 844 286 A 1 oder EP 0 928 800 A 1

15 hervor.

Vorzugsweise werden thermisch härtbare oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Klarlacke (C) verwendet.

20 Der für das erfindungsgemäße Verfahren ausgewählte Klarlack (C) wird mit Hilfe der üblichen und bekannten Applikationsverfahren, die an den Aggregatzustand (flüssig oder pulverförmig) des Klarlacks (C) angepasst sind, appliziert.

25 Die Beschichtungsstoffe (A), (B) und (C) können auf

- (i) ungrundierte Substrate,
- (ii) mit mindestens einer, insbesondere einer, nicht oder nur partiell gehärteten Grundierung (G) beschichtete Substrate oder
- 30 (iii) mit mindestens einer, insbesondere einer, vollständig gehärteten Grundierung (G) beschichtete Substrate

appliziert werden.

Die Substrate können aus den unterschiedlichsten Materialien und
5 Kombinationen von Materialien aufgebaut sein. Vorzugsweise bestehen
sie aus Metallen, Kunststoffen, Glas, Holz, Leder, Textil, Keramik oder
Naturstein, bevorzugt aus Metallen, Kunststoffen und Glas, insbesondere
aus Metallen und Kunststoffen.

10 Die Substrate können die unterschiedlichsten Verwendungszwecke
haben. Vorzugsweise handelt es sich bei den Substraten um Karosserien
von Fortbewegungsmitteln, inklusive Wasserfahrzeuge,
Schienenfahrzeuge, Fluggeräte, mit Muskelkraft betriebene Fahrzeuge
und Kraftfahrzeuge, insbesondere PKW, Motorräder, Lastwagen und
15 Omnibusse, und Teile hiervon; Bauwerke und Teile hiervon; Türen,
Fenster; Möbel; industrielle Kleinteile; mechanische, optische und
elektronische Bauteile; Coils, Container; Emballagen, Glashohlkörper und
Gegenstände des täglichen Bedarfs.

20 Insbesondere handelt es sich bei den Substraten um Karosserien von
PKW und Teilen hiervon.

Vorzugsweise sind die Karosserien mit einer Grundierung (G) versehen.

25 Bestehen die Karosserien aus Stahl werden übliche und bekannte
Elektrotauchlackierungen als Grundierungen (G) verwendet. Die
Elektrotauchlackierungen (G) werden in üblicher und bekannter Weise aus
elektrophoretisch, insbesondere kathodisch, abscheidbaren
Elektrotauchlacken hergestellt. Die resultierenden
30 Elektrotauchlackschichten (G) können vor der Applikation des wässrigen
Basislacks (A) thermisch gehärtet werden. Sie können aber auch lediglich

getrocknet und dabei nicht oder nur partiell gehärtet werden, wonach sie gemeinsam mit den übrigen Schichten (A), (B) und (C) gehärtet werden.

- Bestehen die Karosserien aus Aluminium werden durch anodische
5 Oxidation erzeugte Aluminiumoxidschichten als Grundierungen (G) verwendet, die als solche nicht mehr weiter gehärtet werden müssen.

- Bestehen Teile der Karosserien, d. h. so genannte Anbauteile, aus Kunststoffen, werden diese vorzugsweise mit einer üblichen und
10 bekannten Hydrogrundierung (G) versehen, oder die Haftungseigenschaften ihrer Oberfläche werden mit Hilfe chemischer und/oder physikalischer Verfahren verbessert. Auch diesen Fällen müssen die Grundierungen (G) im Allgemeinen nicht gehärtet werden.

- 15 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die applizierten Schichten (A), (B) und (C) gemeinsam thermisch gehärtet. Sofern der Klarlack (C) auch noch mit aktinischer Strahlung härtbar ist, erfolgt noch eine Nachhärtung durch Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Sofern die gegebenenfalls verwendete Grundierung (G) noch nicht gehärtet ist, wird
20 sie in diesem Verfahrensschritt mit ausgehärtet.

- Die Aushärtung kann nach einer gewissen Ruhezeit erfolgen. Sie kann eine Dauer von 30 Sekunden bis 2 Stunden, vorzugsweise 1 Minute bis 1 Stunde und insbesondere 1 bis 45 Minuten haben. Die Ruhezeit dient
25 beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der Lackschichten oder zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen. Die Ruhezeit kann durch die Anwendung erhöhter Temperaturen bis 90 °C und/oder durch eine reduzierte Luftfeuchte < 10 g Wasser/kg Luft, insbesondere < 5 g/kg Luft, unterstützt und/oder verkürzt werden, sofern hierbei keine Schädigungen
30 oder Veränderungen der Lackschichten eintreten, etwa eine vorzeitige vollständige Vernetzung.

- Die thermische Härtung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen. Hierbei kann die
- 5 thermische Härtung auch stufenweise erfolgen. Eine weitere bevorzugte Härtungsmethode ist die Härtung mit nahem Infrarot (NIR-Strahlung). Besonders bevorzugt wird ein Verfahren angewandt, bei der der Bestandteil Wasser rasch aus den Nassschichten entfernt wird. Geeignete Verfahren dieser Art werden beispielsweise von Roger Talbert in Industrial
- 10 Paint & Powder, 04/01, Seiten 30 bis 33, »Curing in Seconds with NIR«, oder in Galvanotechnik, Band 90 (11), Seiten 3098 bis 3100, »Lackiertechnik, NIR-Trocknung im Sekundentakt von Flüssig- und Pulverlacken«, beschrieben.
- 15 Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei einer Temperatur von 50 bis 170, besonders bevorzugt 60 bis 165 und insbesondere 80 bis 150 °C während einer Zeit von 1 Minute bis zu 2 Stunden, besonders bevorzugt 2 Minuten bis zu 1 Stunde und insbesondere 3 bis 30 Minuten.
- 20 Die thermische Härtung kann durch die Härtung mit aktinischer Strahlung, insbesondere mit UV-Strahlung, ergänzt werden. Dabei können die üblichen und bekannten Verfahren und Vorrichtungen angewandt werden, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 199 20 799 A 1, Seite 11, Zeilen 5 bis 21, beschrieben werden.
- 25 Die resultierenden farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen sind von hervorragender Automobilqualität, sodass sie auch für die Lackierung von PKW der Oberklasse in Betracht kommen. Sie weisen eine hervorragende Steinschlagfestigkeit auf, die
- 30 auch nach langer Exposition an Sonnenlicht nicht abnimmt.

Beispiele und Vergleichsversuche

Herstellbeispiel 1

5 Die Herstellung eines eine Ethenylarylengruppe enthaltenden Adduktes (a.1.2.2)

In einem Reaktionsgefäß, ausgerüstet mit Rührer, Innenthermometer, Rückflußkühler und elektrischer Heizung, wurden 429 Gewichtsteile
10 Methylethylketon, 182 Gewichtsteile N-Methylpyrrolidon und 210 Gewichtsteile Diethanolamin bei 20 °C vorgelegt. Zu dieser Mischung wurden während eineinhalb Stunden 402 Gewichtsteile 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethenyl)-benzol (TMI® der Firma CYTEC) zugetropft, so dass die Reaktionstemperatur 40 °C nicht überschritt. Die
15 resultierende Reaktionsmischung wurde so lange gerührt, bis keine freien Isocyanatgruppen mehr nachweisbar waren. Danach wurde sie mit 200 ppm Hydrochinon stabilisiert. Der Feststoffgehalt der Reaktionsmischung lag bei 50 Gew.-%.

20 Herstellbeispiel 2

Die Herstellung eines hydrophilen Polyurethans (a.1.2)

In einem Reaktionsgefäß, ausgerüstet mit Rührer, Innenthermometer,
25 Rückflußkühler und elektrischer Heizung, wurden 664,4 Gewichtsteile eines linearen Polyesterpolyols (hergestellt aus dimerisierter Fettsäure (Pripol®1013), Isophthalsäure und Hexan-1,6-diol) mit einer Hydroxylzahl von 80 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1.400 Dalton und 89,4 Gewichtsteile Dimethylolpropionsäure in 342 Gewichtsteilen
30 Methylethylketon und 52 Gewichtsteilen N-Methylpyrrolidon gelöst. Zu der resultierenden Lösung wurden bei 45 °C 296,2 Gewichtsteile

Isophorondiisocyanat hinzugegeben. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wurde die Reaktionsmischung unter Rühren langsam auf 80 °C erwärmt. Es wurde bei dieser Temperatur weiter gerührt, bis der Isocyanatgehalt 1,2 Gew.-% betrug und konstant war.

5 Danach wurde die Reaktionsmischung auf 70 °C abgekühlt, und es wurden 248 Gewichtsteile des Adduktes (a.1.2.2) gemäß Herstellbeispiel 1 hinzugegeben. Die resultierende Reaktionsmischung wurde so lange bei 70 °C gerührt, bis keine freien Isocyanatgruppen mehr nachweisbar waren. Das resultierende gelöste Polyurethan (a.1.2) wurde mit 142

10 Gewichtsteilen Methoxypropanol und 57 Gewichtsteilen Triethylamin versetzt. 30 Minuten nach der Aminzugabe wurde die Temperatur der Lösung auf 60 °C gesenkt, wonach während 30 Minuten 1.791 Gewichtsteile deionisiertes Wasser unter Rühren hinzugegeben wurden. Aus der resultierenden Dispersion wurde das Methylethylketon bei 60 °C

15 unter Vakuum abdestilliert. Hiernach wurden eventuelle Lösemittel- und Wasserverluste ausgeglichen. Die so erhaltene Dispersion des Polyurethans (a.1.2) wies einen Feststoffgehalt von 35,1 Gew.-% (eine Stunde bei 130 °C) und einen pH-Wert 7,3 auf.

20 Herstellbeispiel 3

Die Herstellung der Primärdispersion eines Pfropfmischpolymerisats (a.1)

25 1.495,7 Gewichtsteile der Polyurethandispersion (a.1.2) gemäß Herstellbeispiel 2 wurden mit 851,6 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser verdünnt und auf 85 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde der Dispersion unter Rühren ein Gemisch aus 150,2 Gewichtsteilen Styrol, 150,2 Gewichtsteilen Methylmethacrylat, 112,4 Gewichtsteilen n-

30 Butylacrylat und 112,4 Gewichtsteilen Hydroxyethylmethacrylat während 3,5 Stunden gleichmäßig zugegeben. Mit Beginn der Zugabe der

Monomerenmischung wurde eine Lösung von 7,9 Gewichtsteilen tert.-Butylperoxyethylhexanoat in 115,5 Gewichtsteilen Methoxypropanol innerhalb von vier Stunden zugegeben. Die resultierende Reaktionsmischung wurde bei 85 °C so lange weiter gerührt, bis alle
5 Monomeren abreagiert waren. Die resultierende Primärdispersion des Pfropfmischpolymerisats (a.1) wies eine sehr gute Lagerstabilität auf. Ihr Feststoffgehalt lag bei 34,9 Gew.-% (eine Stunde bei 130 °C) und ihr pH-Wert bei 7,2.

10 **Herstellbeispiel 4**

Die Herstellung eines wässrigen Basislacks (B)

Der wässrige Basislack (B) wurde unter Verwendung der Primärdispersion
15 des Pfropfmischpolymerisats (a.1) gemäß Herstellbeispiel 3 nach der in der deutschen Patentanmeldung DE 199 48 004 A 1, Seite 20, Zeilen 51, bis Seite 21, Zeilen 18, i. V. m. Tabelle 1, Seite 21, »Beispiel 3 und Vergleichsversuche V 2 und V3«, angegebenen Vorschrift hergestellt.

20 **Herstellbeispiel 5**

Die Herstellung eines wässrigen Basislacks (A)

Für die Herstellung des wässrigen Basislacks (A) wurden zunächst
25

- eine Talkum-Paste aus, bezogen auf die Paste, 30 Gew.-% Talkum und 70 Gew.-% der Primärdispersion des Pfropfmischpolymerisats (a.1) gemäß Herstellbeispiel 3,

- eine Titandioxid-Paste aus, bezogen auf die Paste, 50 Gew.-% Titandioxid und 50 Gew.-% der Primärdispersion des Ppropfmischpolymerisats (a.1) gemäß Herstellbeispiel 3, sowie
- 5 - eine Russ-Paste aus, bezogen auf die Paste, 10 Gew.-% Russ Monarch ® 1400 und 90 Gew.-% der Primärdispersion des Ppropfmischpolymerisats (a.1) gemäß Herstellbeispiel 3,

hergestellt.

10

Zu dem wässrigen Basislack (B) gemäß Herstellbeispiel 4 wurden 6 Gewichtsteile der Talkum-Paste, 6 Gewichtsteile der Titandioxid-Paste und 0,075 Gewichtsteile der Russ-Paste unter Rühren hinzu gegeben, wodurch der wässrige Basislack (A) resultierte.

15

Beispiel 1 und Vergleichsversuche V 1 und V 2

Die Herstellung von effektgebenden Mehrschichtlackierungen

- 20 Für das Beispiel 1 wurden der wässrige Basislack (A) des Herstellbeispiels 5, der wässrige Basislack (B) des Herstellbeispiels 4 und ein handelsüblicher Einkomponenten-Klarlack (C) der Firma BASF Coatings AG verwendet.
- 25 Für den Vergleichsversuch V 1 wurden nur der wässrige Basislack (B) des Herstellbeispiels 4 für die Herstellung der effektgebenden Schichten (A) und (B) und der handelsübliche Einkomponenten-Klarlack (C) der Firma BASF Coatings AG verwendet.
- 30 Für den Vergleichsversuch V 2 wurde ein handelsüblicher Einbrennfüller der Firma BASF Coatings AG, der wässrige Basislack (B) gemäß

Herstellbeispiel 4 und der handelsübliche Einkomponenten-Klarlack (C) der Firma BASF Coatings AG verwendet.

Als Substrate wurden Prüftafeln aus Stahl der Abmessungen 20 x 20 cm, die mit einer üblichen und bekannten Elektrotauchlackierung einer Trockenschichtdicke von 20 µm beschichtet waren, verwendet.

Bei Beispiel 1 wurde zunächst der wässrige Basislack (A) gemäß Herstellbeispiel 5 durch elektrostatische Spritzapplikation (ESTA) in einer Nassschichtdicke aufgetragen, dass nach der Aushärtung eine Trockenschichtdicke von 10 µm resultierte. Die resultierende Basislacksschicht (A) wurde während 4 Minuten abgelüftet und anschließend mit dem wässrigen Basislack (B) gemäß Herstellbeispiel 4 durch pneumatische Spritzapplikation in einer Nassschichtdicke beschichtet, dass nach der Aushärtung eine Trockenschichtdicke von 7 µm resultierte. Die Basislacksschichten (A) und (B) wurden während 10 Minuten bei 80 °C getrocknet. Danach wurde der Klarlack (C) in einer Nassschichtdicke appliziert, dass nach der Aushärtung eine Trockenschichtdicke von 40 µm resultierte. Die Klarlacksschicht (C) wurde während 5 Minuten abgelüftet. Anschließend wurden die Schichten (A), (B) und (C) in einem Umluftofen während 30 Minuten bei 130 °C eingebrannt.

Für den Vergleichsversuch V 1 wurde Beispiel 1 wiederholt, nur dass an Stelle des wässrigen Basislackss (A) gemäß Herstellbeispiel 5 der wässrige Basislack (B) gemäß Herstellbeispiel 4 verwendet wurde.

Für den Vergleichsversuch V 2 wurde Beispiel 1 wiederholt, nur dass an Stelle des wässrigen Basislackss (A) gemäß Herstellbeispiel 5 der handelsübliche Einbrennfüller verwendet wurde, der in einer Nassschichtdicke appliziert wurde, dass nach der Aushärtung eine

Trockenschichtdicke von 30 μm resultierte, und der vor der Applikation des wässrigen Basislacks (B) gemäß Herstellbeispiel 4 während 20 Minuten bei 150 °C in einem Umluftofen eingebrannt wurde.

- 5 Die Steinschlagfestigkeit der resultierenden effektgebenden Mehrschichtlackierungen wurde mit Hilfe des VDA-Steinschlag-Tests und der DaimlerChrysler-Kugelschußprüfung ermittelt. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 1. Sie untermauern, dass die wässrige Basislackierung (A) selbst bei einer Trockenschichtdicke von nur 10 μm eine
- 10 Füllerlackierung einer Trockenschichtdicke von 30 μm in vollem Umfang ersetzen konnte.

Tabelle 1: Steinschlagfestigkeit nach VDA und DaimlerChrysler

| 15 Prüfung | Vergleichsversuche: | | Beispiel 1 |
|------------------------------|---------------------|-----|------------|
| | V 1 | V 2 | |
| VDA ^{a)} | 2/2 | 2/1 | 2/1 |
| 20 Kugelschuss ^{b)} | 4/5 | 7/1 | 6/1 |

a) Sollwert: 2/1; 1. Wert = Abschlagfläche (mm^2); 2. Wert =
25 Durchschlagsfläche bis zum Substrat (mm^2);

b) Sollwert: 8/1; 1. Wert = Abschlagfläche (mm^2); 2. Wert =
Durchschlagsfläche bis zum Substrat (mm^2).

30 **Beispiel 2 und Vergleichsversuche V 3 und V 4**

Die Herstellung von freitragenden, effektgebenden Mehrschichtlackierungen

Für Beispiel 2 wurde Beispiel 1 wiederholt.

5

Für den Vergleichsversuch V 3 wurde der Vergleichsversuch V 1 wiederholt.

Für den Vergleichsversuch V 4 wurde der Vergleichsversuch V 2
10 wiederholt.

Bei Beispiel 2 und den Vergleichsversuch V 3 und V 4 wurden an Stelle der Stahltafeln Stamylantafeln verwendet, sodass die resultierenden effektgebenden Mehrschichtlackierungen als freitragende Filme vom
15 Substrat abgelöst werden konnten. Die Transmission von UV-Strahlung (in %) der freitragenden Filme wurde ermittelt. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 2. Sie untermauern, dass die wässrige Basislackierung (A) selbst bei einer Trockenschichtdicke von nur 10 μm eine Füllerlackierung einer Trockenschichtdicke von 30 μm auch hinsichtlich der Unterdrückung
20 der Transmission von UV-Strahlung in vollem Umfang ersetzen konnte.

Tabelle 2: Transmission von UV-Strahlung, gemessen an freitragenden Filmen

| 5 | UV-Strahlung: | Transmission (%): | | Beispiel 2 |
|----|---------------------------|---------------------|-----|------------|
| | Wellenlänge (nm) | Vergleichsversuche: | | |
| | | V 3 | V 4 | |
| 10 | 290 bis 380 ^{a)} | 1,8 | 0 | 0,02 |
| | 380 bis 400 ^{b)} | 4,0 | 0 | 0,04 |
| | 400 bis 450 ^{c)} | 5,8 | 0 | 0,04 |

15

a) Sollwert: < 0,2%;

b) Sollwert: < 1,0%;

20 c) Sollwert: < 2,0%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung farb- und/oder effektgebender
Mehrschichtlackierungen auf Substraten, umfassend, in dieser
Reihenfolge übereinander liegend,
- (A) mindestens eine erste farb- und/oder effektgebende
Lackierung,
- (B) mindestens eine zweite farb- und/oder effektgebende
Lackierung und
- (C) mindestens eine transparente Lackierung,
- durch sukzessive Applikation mindestens eines physikalisch oder
thermisch härtbaren, wässrigen Beschichtungsstoffs (A),
mindestens eines thermisch härtbaren, wässrigen
Beschichtungsstoffs (B) und mindestens eines Beschichtungsstoffs
(C) auf ein
- (i) ungrundiertes Substrat,
- (ii) mit mindestens einer nicht oder nur partiell gehärteten
Grundierung (G) beschichtetes Substrat oder
- (iii) mit mindestens einer vollständig gehärteten Grundierung (G)
beschichtetes Substrat
- und gemeinsame Härtung
- (1) der resultierenden Nassschichten (A), (B) und (C) oder
- (2) (A), (B) und (C) und der oder den nicht oder nur partiell
gehärteten Grundierung(en) (G),
- dadurch gekennzeichnet, dass der Beschichtungsstoff (A)

(a.1) mindestens ein (Co)Polymerisat oder Pfröpmischpolymerisat, herstellbar durch (Co)Polymerisation von einem mindestens eine (co)polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppe enthaltenden Monomeren (a.1.1) oder mindestens zwei Comonomeren (a.1.1) in der Gegenwart mindestens eines Polyurethans (a.1.2), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyurethanen, die keine copolymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Gruppen enthalten, und Polyurethanen, die mindestens eine seitenständige und/oder mindestens eine endständige copolymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppe enthalten, sowie gegebenenfalls partielle oder vollständige Neutralisation,

(a.2) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment,

(a.3) mindestens ein UV-Strahlung absorbierendes Pigment und

(a.4) Talkum

enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die (co)polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Gruppen der (Co)Monomeren (a.1.1) aus der Gruppe, bestehend aus (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinyl-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Vinyl-, Allyl- oder

Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Vinyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen; ausgewählt werden.

- 5 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan (a.1.2) mindestens eine seitenständige und/oder mindestens eine endständige copolymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppe enthält.
- 10 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die copolymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Gruppen des Polyurethans (a.1.2) aus der Gruppe, bestehend aus (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinyl-, Vinylether-, Vinylester-,
15 Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Vinyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Vinyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen; ausgewählt werden.
- 20 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die copolymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Gruppen des Polyurethans (a.1.2) Vinylgruppen sind.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die
25 Vinylgruppen des Polyurethans (a.1.2) in Ethenylarylengruppen enthalten sind.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan (a.1.2) herstellbar ist, indem man

- (1) mindestens ein Polyurethanpräpolymer (a.1.2.1), das mindestens eine freie Isocyanatgruppe enthält, mit
- (2) mindestens einem Addukt (a.1.2.2) umgesetzt, das erhältlich ist, indem man mindestens ein Ethenylarylenmonoisocyanat und mindestens eine Verbindung, enthaltend mindestens zwei isocyanatreaktive funktionelle Gruppen,
- so miteinander umsetzt, dass mindestens eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe im Addukt (a.1.2.2) verbleibt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die isocyanatreaktive funktionelle Gruppe aus der Gruppe, bestehend aus Hydroxylgruppen, Thiolgruppen und primären und sekundären Aminogruppen, ausgewählt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Ethenylarylenmonoisocyanat die allgemeine Formel I aufweist:



worin die Variablen die folgende Bedeutung haben:

- A = substituirter oder unsubstituierter C₆-C₂₀-Arylenrest;
- R = Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Nitrilgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl- Arylalkyl- oder Arylcycloalkylrest; und

X = zweibindiger organischer Rest.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Arylenrest A 1,2-, 1,3- und/oder 1,4-Phenylen, insbesondere 1,3-Phenylen, ist.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan (a.1.2) hydrophile funktionelle Gruppen, insbesondere Carbonsäuregruppen und/oder Carboxylatgruppen, enthält.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das farb- und/oder effektgebende Pigment (a.2) aus der Gruppe, bestehend aus organischen und anorganischen, farbgebenden, optisch effektgebenden, farb- und optisch effektgebenden, magnetisch abschirmenden, elektrisch leitfähigen, korrosionshemmenden, fluoreszierenden und phosphoreszierenden Pigmenten, ausgewählt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das die UV-Strahlung absorbierende Pigment (a.3) aus der Gruppe, bestehend aus Titandioxid-Pigmenten und Russ-Pigmenten ausgewählt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschichtungsstoff (A) ein Titandioxid-Pigment (a.3) und ein Russ-Pigment (a.3) enthält.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschichtungsstoff (A) mindestens einen Zusatzstoff (a.5) enthält.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatzstoff (a.5) aus der Gruppe, bestehend aus Vernetzungsmitteln, von den (Co)Polymerisaten und Pfpmpmischpolymerisaten (a.1) verschiedenen, oligomeren und polymeren Bindemitteln, von den Pigmenten (a.2) bis (a.4) verschiedenen, organischen und anorganischen, bunten und unbunten, transparenten, opaken, organischen und anorganischen Pigmenten, Füllstoffen und Nanopartikeln, organischen Lösemitteln, Trockenstoffen, Antiabsetzmitteln, UV-Absorbern, Lichtschutzmitteln, Radikalfängern, Entlüftungsmitteln, Slipadditiven, Polymerisationsinhibitoren, Entschäumern, Emulgatoren, Netzmitteln, Haftvermittlern, Verlaufmitteln, Filmbildehilfsmitteln, rheologiesteuernden Additiven und Flammenschutzmitteln; ausgewählt wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsstoffe (A) und (B) mit einer Nassschichtdicke appliziert werden, dass nach der Härtung eine Trockenschichtdicke (A + B) von insgesamt 10 bis 25 µm resultiert.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschichtungsstoff (A) in einer Nassschichtdicke appliziert wird, dass nach der Härtung eine Trockenschichtdicke von 8 bis 12 µm resultiert.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschichtungsstoff (B) mit einer Nassschichtdicke appliziert wird, dass nach der Härtung eine Trockenschichtdicke von 6 bis 10 µm resultiert.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Substrate Karosserien von Fortbewegungsmitteln und Teile hiervon, Bauwerke und Teile hiervon, Türen, Fenster, Möbel, industrielle Kleinteile, mechanische, optische und elektronische Bauteile, Coils, Container, Emballagen, Glashohlkörper und Gegenstände des täglichen Bedarfs sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/008226

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B05D7/00 B05D7/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | DE 199 48 004 A (BASF COATINGS AG) 12 July 2001 (2001-07-12) cited in the application page 14, line 13 - line 18 page 16, line 24 - line 55 examples 1-3 | 1-20 |
| E | DE 103 11 476 A (BASF COATINGS AG) 23 September 2004 (2004-09-23) examples 1,2; table 1 | 1-20 |
| A | DE 101 24 277 A (BASF COATINGS AG) 28 November 2002 (2002-11-28) claims; examples | 1-20 |
| A | DE 101 24 576 A (BASF COATINGS AG) 12 December 2002 (2002-12-12) claims | 1-20 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 November 2004

Date of mailing of the international search report

18/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stembrouck, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/008226

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| DE 19948004 | A | 12-07-2001 | DE 19948004 A1 | 12-07-2001 |
| | | | AU 7914900 A | 10-05-2001 |
| | | | BR 0014603 A | 11-06-2002 |
| | | | CA 2388518 A1 | 12-04-2001 |
| | | | WO 0125307 A1 | 12-04-2001 |
| | | | EP 1218434 A1 | 03-07-2002 |
| | | | JP 2003511498 T | 25-03-2003 |
| | | | MX PA02003475 A | 20-08-2002 |
| | | | US 6632915 B1 | 14-10-2003 |
| DE 10311476 | A | 23-09-2004 | DE 10311476 A1 | 23-09-2004 |
| | | | WO 2004082853 A1 | 30-09-2004 |
| DE 10124277 | A | 28-11-2002 | DE 10124277 A1 | 28-11-2002 |
| | | | BR 0208072 A | 02-03-2004 |
| | | | WO 02094955 A1 | 28-11-2002 |
| | | | EP 1399516 A1 | 24-03-2004 |
| | | | JP 2004529766 T | 30-09-2004 |
| | | | US 2004115356 A1 | 17-06-2004 |
| DE 10124576 | A | 12-12-2002 | DE 10124576 A1 | 12-12-2002 |
| | | | CA 2442545 A1 | 05-12-2002 |
| | | | WO 02096572 A2 | 05-12-2002 |
| | | | EP 1417040 A2 | 12-05-2004 |
| | | | US 2004077750 A1 | 22-04-2004 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008226

| | | |
|---|---|--|
| A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES | | |
| IPK 7 B05D7/00 B05D7/16 | | |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK | | |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE | | |
| Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) | | |
| IPK 7 B05D | | |
| Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen | | |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) | | |
| EPO-Internal, WPI Data, PAJ | | |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | DE 199 48 004 A (BASF COATINGS AG) 12. Juli 2001 (2001-07-12) in der Anmeldung erwähnt Seite 14, Zeile 13 - Zeile 18 Seite 16, Zeile 24 - Zeile 55 Beispiele 1-3 | 1-20 |
| E | DE 103 11 476 A (BASF COATINGS AG) 23. September 2004 (2004-09-23) Beispiele 1,2; Tabelle 1 | 1-20 |
| A | DE 101 24 277 A (BASF COATINGS AG) 28. November 2002 (2002-11-28) Ansprüche; Beispiele | 1-20 |
| A | DE 101 24 576 A (BASF COATINGS AG) 12. Dezember 2002 (2002-12-12) Ansprüche | 1-20 |
| <input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie | | |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts |
| 9. November 2004 | | 18/11/2004 |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Bevollmächtigter Bediensteter Slembrouck, I |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008226

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | | Datum der Veröffentlichung | | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|------------|-------------------------------|------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 19948004 | A | 12-07-2001 | DE | 19948004 | A1 | 12-07-2001 |
| | | | AU | 7914900 | A | 10-05-2001 |
| | | | BR | 0014603 | A | 11-06-2002 |
| | | | CA | 2388518 | A1 | 12-04-2001 |
| | | | WO | 0125307 | A1 | 12-04-2001 |
| | | | EP | 1218434 | A1 | 03-07-2002 |
| | | | JP | 2003511498 | T | 25-03-2003 |
| | | | MX | PA02003475 | A | 20-08-2002 |
| | | | US | 6632915 | B1 | 14-10-2003 |
| DE 10311476 | A | 23-09-2004 | DE | 10311476 | A1 | 23-09-2004 |
| | | | WO | 2004082853 | A1 | 30-09-2004 |
| DE 10124277 | A | 28-11-2002 | DE | 10124277 | A1 | 28-11-2002 |
| | | | BR | 0208072 | A | 02-03-2004 |
| | | | WO | 02094955 | A1 | 28-11-2002 |
| | | | EP | 1399516 | A1 | 24-03-2004 |
| | | | JP | 2004529766 | T | 30-09-2004 |
| | | | US | 2004115356 | A1 | 17-06-2004 |
| DE 10124576 | A | 12-12-2002 | DE | 10124576 | A1 | 12-12-2002 |
| | | | CA | 2442545 | A1 | 05-12-2002 |
| | | | WO | 02096572 | A2 | 05-12-2002 |
| | | | EP | 1417040 | A2 | 12-05-2004 |
| | | | US | 2004077750 | A1 | 22-04-2004 |